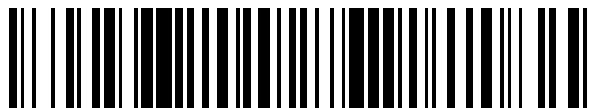


19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 526 108**

21 Número de solicitud: 201330791

51 Int. Cl.:

C08L 67/04

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

30.05.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.01.2015

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
SERRANO, 117
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**LAGARÓN CABELLO, José María;
AMBROSIO MARTÍN, Jesús y
LÓPEZ RUBIO, Amparo**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel54 Título: **MATERIAL BIOPOLIMÉRICO QUE COMPRENDE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) CON
PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE BARRERA MEJORADAS.**

57 Resumen:

Material biopolimérico que comprende poli(ácido láctico) con propiedades mecánicas y de barrera mejoradas.

Material biopolimérico que comprende poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500 g/mol y 80.000 g/mol disperso en una matriz polimérica de poli(ácido láctico) con un peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol. Material biopolimérico nanocompuesto que comprende al menos un tipo de nanoaditivo disperso en poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 100 g/mol. Material biopolimérico nanocompuesto que comprende al menos un tipo de nanoaditivo disperso en poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 100 g/mol y éste a su vez disperso en una matriz polimérica de poli(ácido láctico) con un peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol. Así como un procedimiento de obtención del poli(ácido láctico) a partir de ácido láctico, un método de obtención del material biopolimérico de la invención, y diversos usos de dicho material biopolimérico.

ES 2 526 108 A2

DESCRIPCIÓN

MATERIAL BIOPOLIMÉRICO QUE COMPRENDE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) CON PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE BARRERA MEJORADAS

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se sitúa dentro del sector de las tecnologías productivas, así como dentro del sector químico, de nanotecnologías y tecnología de envases. Adicionalmente, la presente invención se sitúa en el sector de la industria alimentaria, biomédica, textil y de equipamiento deportivo ya que el material biopolimérico que se describe en esta solicitud de patente puede aplicarse en cualquiera de estos sectores técnicos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

Entre la amplia variedad de materiales utilizados actualmente en la tecnología de envasado de alimentos, los materiales poliméricos ocupan el primer lugar debido a la versatilidad tanto de propiedades, como de métodos de procesado y composiciones, así como debido a su relación calidad/precio. Además, poseen propiedades muy interesantes en el área tales como ligereza, buenas propiedades ópticas (transparencia) y capacidad de impresión.

El aumento en el uso de materiales poliméricos plantea una serie de preocupaciones medioambientales, sobre todo relacionadas con la gestión de los residuos que se generan y por el hecho de que la mayoría de los materiales poliméricos usados para envasado alimentario proceden de recursos fósiles. Por ello, existe una tendencia hacia el desarrollo y utilización de biopolímeros, los cuales engloban tanto a polímeros obtenidos a partir de recursos renovables, como a aquellos polímeros biodegradables que procedan, o no, de recursos renovables.

El poli(ácido láctico) (PLA según sus siglas en inglés) es uno de los biopolímeros termoplásticos más ampliamente estudiados para aplicaciones de envasado, es un material comercialmente disponible, produciéndose a escala industrial, que presenta unas propiedades relativamente buenas para un gran número de aplicaciones, lo cual junto con su excelente transparencia hacen que sea un material muy interesante para envasado

alimentario (Sanchez-Garcia MD, Lagaron JM. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. Cellulose 2010;17(5):987-1004).

Debido a su propiedad degradativa en contacto con el medio fisiológico y a sus propiedades mecánicas, el PLA también se usa en el ámbito de la biomedicina. En particular, se usa como sistema biodegradable para la preparación de soportes de crecimiento celular en ingeniería de tejidos. En este ámbito de aplicación, la obtención de materiales reforzados en cuanto a sus propiedades mecánicas, sin que ello implique una pérdida de biodegradabilidad, supone una mejora en el funcionamiento de dichos soportes (Yuan, X.W., Liu, D., Easteal, A.J., Bhattacharyya, D., Li, J. Preparation of poly-(lactic acid) scaffolds reinforced with bacterial cellulose nano-fibres (2009). I CCM International Conferences on Composite Materials).

Adicionalmente, el PLA también se puede utilizar para sintetizar fibras similares a las obtenidas a partir de otros poliésteres que se usan en el diseño de ropa. Ciertos tipos de indumentaria precisan una resistencia mecánica determinada, por lo que una mejora en las propiedades mecánicas del PLA mejora las propiedades del material final.

En general, existen tres métodos por los cuales se puede sintetizar PLA a partir de su monómero: a) polimerización por condensación directa o policondensación, b) condensación azeotrópica deshidratante y c) polimerización por apertura de anillo (ROP según sus siglas en inglés). (Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. Macromolecular Bioscience 2004;4(9):835-864).

A pesar del gran potencial de los biopolímeros para sustituir a los materiales derivados del petróleo, ayudando así a reducir los impactos ambientales, estos materiales, y en concreto el PLA, presentan una serie de inconvenientes principalmente asociados a una baja resistencia térmica, excesiva fragilidad y una insuficiente barrera al oxígeno y al agua en comparación con polímeros convencionales derivados de recursos fósiles y de referencia en el envasado alimentario como el PET (Sanchez-Garcia MD, Lagaron JM. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. Cellulose 2010;17(5):987-1004), lo que impide su uso en muchas aplicaciones, particularmente en el envasado de alimentos. Mediante el uso de tecnologías innovadoras como la nanotecnología y, en concreto, mediante la incorporación de cargas a escala nanométrica en el interior de la matriz polimérica, los inconvenientes anteriormente comentados pueden

ser solventados de manera eficaz, proporcionando nuevos materiales de envasado de alimentos con mejores propiedades mecánicas y de barrera, entre otras, así como sostenibles con el medio ambiente, para así igualar o superar las prestaciones de los polímeros convencionales.

5

En la literatura previa existen descritos diferentes estudios acerca del desarrollo de nanocompuestos poliméricos de base PLA para intentar mejorar sus propiedades. Katiyar et al. describen un procedimiento para la obtención de nanocompuestos de arcillas y PLA de alto peso molecular mediante la técnica de polimerización *"in situ"* en estado sólido con propiedades ópticas similares al PLA puro, y con un aumento significativo de la estabilidad térmica de los productos obtenidos. Mediante este procedimiento se obtiene en primer lugar un prepolímero mediante polimerización *"in situ"* por apertura de anillo o bien mediante policondensación, el cual mediante una polimerización posterior en estado sólido aumenta su peso molecular por alargamiento de las cadenas poliméricas, obteniéndose un polímero de alto peso molecular, alrededor de 127000 Da. Al final del procedimiento no se produce ninguna purificación del material obtenido, el mismo es caracterizado tal cual se obtiene de la polimerización (Katiyar, V, Nanavati, H. High molecular weight poly (L -lactic acid) clay nanocomposites via solid-state polymerization. Polymer composites 2011,32(3), pp. 497-509).

20

Por otro lado, Cao et al. reportaron la obtención de un nanocompuesto de PLA y dióxido de silicio por policondensación *"in situ"* de ácido láctico mediante la dispersión de una suspensión ácida de sílice en la solución acuosa del monómero, produciéndose unión química entre el PLA formado y las moléculas de dióxido de silicio así como una buena dispersión de las nanopartículas de óxido de silicio en la matriz de PLA formado. (Cao, D., Wu, L. Poly (lactic acid)/silicon dioxide nanocomposite prepared via the *"in situ"* melt polycondensation of L-lactic acid in the presence of acidic silica sol: isothermal crystallization and melting behaviours. Journal of Applied Polymer Science, 2009, Vol 111, 1045-1050).

Para la mejora de las propiedades mecánicas suelen añadirse plastificantes, pero éstos a su vez hacen que se reduzcan las propiedades de barrera. En ese sentido existen trabajos que mejoran la ductilidad del PLA contrarrestando el deterioro de las propiedades barrera mediante la adición de arcillas modificadas (Martino VP, Jiménez A, Ruseckaite RA, Avérous L. Structure and properties of clay nano-biocomposites based on poly(lactic acid) plasticized with polyadipates. Polymers for Advanced Technologies 2011;22(12):2206-2213). Sin

35

embargo, hay otros tipos de refuerzos basados en materiales renovables y biodegradables que aplicados a los bioplásticos tienen un valor añadido adicional ya que generan materiales formados completamente a partir de recursos renovables y además son biodegradables.

- 5 Los nanoaditivos de celulosa tienen una serie de propiedades que hacen que sean una clase de nanomaterial muy atractivo para la elaboración de nanocompuestos de bajo coste, ligeros y de elevadas propiedades mecánicas (Azizi Samir MAS, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* 2005;6(2):612-626). Existen estudios en la
- 10 literatura que demuestran que el uso de nanocristales celulosa en matrices poliméricas de PLA generan mejoras en la permeabilidad al oxígeno y al agua en un 82 y un 90% respectivamente (Sanchez-Garcia MD, Lagaron JM. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. *Cellulose* 2010;17(5):987-1004). Petersson et al. describen un proceso para la producción de nanocompuestos
- 15 basados en una matriz de PLA reforzada con nanofibras de celulosa mediante casting. Las nanofibras se sometieron a un tratamiento con tert-butanol o con un surfactante para dispersarlos en el disolvente orgánico y posteriormente se incorporaron en la matriz polimérica mediante la técnica de casting usando cloroformo como disolvente. Sin embargo, no fue posible evitar completamente la aglomeración de los cristales (Petersson L, Kvien I,
- 20 Oksman K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology* 2007;67(11-12):2535-2544).

Moon et al. optimizaron las condiciones de la reacción de polimerización por policondensación catalítica de ácido láctico mediante el estudio de varios sistemas

25 catalizadores usados a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Así, llegaron a la conclusión que sales de estaño activadas por ácidos protónicos son catalizadores eficientes para el proceso, llegando a obtener PLA de alto peso molecular ($M_w=100.000$ g/mol), y que además mejoran la racemización y la decoloración en el producto final (Moon SI, Lee CW, Miyamoto M, Kimura Y. Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn(II) catalysts activated

30 by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2000;38(9):1673-1679). La patente US20080118765 (Dorgan, J.R., Hollingsworth, L.O. (2008). Patente US 2008/0118765) describe métodos para producir celulosa microcristalina funcionalizada y la utilización de la misma en matrices poliméricas de PLA mediante las técnicas de mezclado

35 en fundido, mezclado en solución y polimerización *"in situ"* por apertura de anillo (ROP) de

L-lactido, consiguiéndose propiedades térmicas mejoradas sobre todo en los materiales con un contenido de celulosa a partir del 10-15% en peso. La funcionalización de la celulosa es necesaria para compatibilizar dicho material, de naturaleza hidrofílica, con la matriz polimérica de PLA, de naturaleza hidrofóbica.

5

Por otro lado, la patente US20110196094 (Hamad, W.Y., Miao, C. (2011) Patente US 2011/0196094) describe el proceso de obtención de nanocompuestos de PLA y celulosa nanocristalina mediante polimerización *"in situ"* por ROP de L-lactido, el dímero del ácido láctico, mezclado en las proporciones ahí descritas de nanocristales de celulosa, y su posterior incorporación a matrices de PLA comercial por diferentes vías, obteniendo nanocompuestos con mayor cristalinidad y propiedades mecánicas y de barrera mejoradas respecto a PLA sintetizado por la misma vía pero sin celulosa, generándose además unión química entre la celulosa y el PLA. Para que ello tenga lugar es preciso que el medio donde ocurre la reacción de polimerización sea un medio orgánico adecuado y que se realice un cambio de disolvente de la suspensión de celulosa, típicamente suspendida en agua, a un disolvente también orgánico. El problema fundamental para el desarrollo de este tipo de materiales es la compatibilidad entre el PLA y la celulosa, ya que la celulosa es un material hidrofílico, y el PLA es una matriz fundamentalmente hidrofóbica, lo cual afecta directamente en la correcta dispersión del nanoaditivo. Generalmente, para mejorar esta compatibilidad se recurre al uso de disolventes orgánicos como medio de reacción para la polimerización, así como para suspender el material celulósico, con la consecuente pérdida de estabilidad de las suspensiones de celulosa en disolventes orgánicos frente a suspensiones acuosas del mismo material.

25 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Descripción detallada de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un material biopolimérico que comprende poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500 y 80.000 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol disperso en una matriz polimérica de poli(ácido láctico) con un peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol. Este material presenta mejores propiedades mecánicas y de barrera, alcanzándose mejoras en el módulo de Young de un 30%, así como reducciones de

más de un 50% en la permeabilidad al oxígeno y un 30% en la permeabilidad al agua, éstas últimas debidas a un mayor índice de cristalinidad o bien a un volumen libre inferior.

5 El material biopolimérico de la presente invención que comprende PLA de peso molecular entre 500 y 80.000 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol, preferiblemente cuando se obtiene por el procedimiento que se describe en esta solicitud de patente, presenta un mayor índice de cristalinidad que la matriz polimérica de PLA de peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol, donde se encuentra disperso, debido a que tienen una mayor capacidad para reorganizarse y formar
10 dominios cristalinos con mayor facilidad.

Por otro lado, el material biopolimérico de la presente invención que comprende PLA de peso molecular entre 500 y 80.000 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol, preferiblemente cuando se obtiene por el procedimiento que se describe en esta solicitud de
15 patente, presenta un volumen libre inferior, dando lugar igualmente a mejoras en las propiedades finales del material biopolimérico.

En la presente invención se entiende por “peso molecular” el peso molecular medio de las cadenas biopoliméricas de poli(ácido láctico).
20

En una realización preferida, el material biopolimérico de la presente invención comprende poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500-5.000 g/mol, más preferiblemente entre 500-2.000 g/mol, disperso en una matriz polimérica de poli(ácido láctico) con un peso molecular superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol.

25 En otra realización preferida, el material biopolimérico de la presente invención comprende entre 1 y 99 % en peso de PLA de peso molecular entre 500 y 80.000 g/mol, aunque preferiblemente entre 500 y 20.000 g/mol disperso en la matriz polimérica. Preferiblemente, el material biopolimérico tal como se describe en esta solicitud de patente comprende entre
30 3 y 60 % en peso de poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500 y 80.000 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol, siendo especialmente preferible que el material biopolimérico comprenda entre 10 y 30 % en peso de poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500 y 80.000 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un material biopolimérico nanocompuesto que comprende al menos un tipo de nanoaditivo disperso en poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 100 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol y más preferiblemente disperso en el poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500 y 2.000 g/mol.

Por otra parte y en otro aspecto, la presente invención proporciona un material biopolimérico nanocompuesto que comprende al menos un tipo de nanoaditivo disperso en poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 100 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol y más preferiblemente disperso en el poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500 y 2.000 g/mol, estando éste a su vez disperso en una matriz polimérica de poli(ácido láctico) con un peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol.

En una realización aún más preferida, el material biopolimérico tal como se describe en el párrafo anterior comprende entre 3 y 60% en peso de poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 100 g/mol.

En la presente solicitud de patente se entiende por “nanoaditivo” un compuesto que ejerce un efecto tecnológico sobre la matriz a la que se aplica, es decir, modifica las propiedades de la matriz biopolimérica, y cuyo tamaño es inferior a 100 nanómetros en al menos una dimensión. Este nanoaditivo puede ser, por ejemplo, nanocristales de celulosa, nanofibras de origen vegetal tal como nanofibras de kenaf, nanoarcillas, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanoláminas de carbono, óxidos e hidróxidos metálicos, silicatos o nanopartículas de plata. Los nanocristales de celulosa pueden comprender celulosa de distintas fuentes tal como de madera, algodón o de origen bacteriano. Aunque la celulosa de origen vegetal y la bacteriana tienen la misma estructura química, tienen diferente organización estructural y diferentes propiedades mecánicas. La celulosa bacteriana muestra una mejor estructura de la red de fibras, mayor capacidad de retención de agua y una mayor cristalinidad. Por otra parte, mientras que la celulosa vegetal está naturalmente asociada con otros tipos de biopolímeros como hemicelulosa y lignina, la celulosa bacteriana es celulosa prácticamente pura. Por lo tanto, la celulosa de origen bacteriano presenta una cristalinidad y pureza superiores a la celulosa de origen vegetal dando lugar finalmente a un material biopolimérico con mejores propiedades mecánicas y de barrera.

En una realización preferida, el poli(ácido láctico) de peso molecular medio superior a 100 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol comprendido en el material biopolimérico tal como se describe en esta solicitud de patente, comprende un único tipo de nanoaditivo disperso y estos son nanocristales de celulosa. Preferiblemente, nanocristales de celulosa bacteriana.

La celulosa bacteriana utilizada para obtener los nanocristales de celulosa bacteriana puede obtenerse, por ejemplo, mediante las cepas *Gluconacetobacter xylinus*, *Acetobacter hansenii* y *Acetobacter pasteurianus*. Preferiblemente, los nanocristales de celulosa bacteriana comprendidos en el material biopolimérico de la presente invención, preferiblemente cuando este se obtiene por el procedimiento descrito en esta solicitud de patente, comprenden celulosa obtenida a partir de la cepa *Gluconacetobacter xylinus*.

En la presente solicitud de patente se entiende por “nanocompuesto polimérico” al PLA de peso molecular superior a 100 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol con al menos un tipo de nanoaditivo disperso en su estructura, así como sus mezclas con una matriz de PLA de peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol. Preferiblemente, con un único tipo de nanoaditivo que son nanocristales de celulosa bacteriana. Más preferiblemente, el nanocompuesto polimérico se obtiene por uno de los procedimientos descritos en esta solicitud de patente.

En otra realización aún más preferida, la presente invención se refiere al material biopolimérico que comprende PLA de peso molecular superior a 100 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol comprendiendo al menos un tipo de nanoaditivo, disperso este nanocompuesto polimérico en una matriz polimérica de PLA con un peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol, donde el contenido de nanoaditivo, preferiblemente nanocristales de celulosa bacteriana, comprende entre 0,01 y 70 % en peso respecto al peso total del material biopolimérico. Más preferiblemente, comprende entre 0,5 y 40 % en peso de nanoaditivo respecto al total del material biopolimérico.

En una realización especialmente preferida, el material biopolimérico de la presente invención comprende entre 10 y 30 % de PLA de peso molecular superior a 100 g/mol, aunque preferiblemente entre 500 y 2.000 g/mol, y entre 0,5 y 40 % de nanocristales de celulosa bacteriana.

En otra realización preferida, la presente invención también se refiere al material biopolimérico que comprende PLA de peso molecular superior a 100 g/mol, aunque preferiblemente entre 500-20.000 g/mol tal como se describe en esta solicitud de patente, preferiblemente comprendiendo nanocristales de celulosa, obtenido por el método que se describe en esta solicitud de patente.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500-2.000 g/mol, caracterizado porque comprende: a) oligomerización por deshidratación de ácido láctico hasta obtener poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500-2.000 g/mol. Preferiblemente, con este procedimiento se obtiene PLA con peso molecular entre 500 y 1.400 g/mol.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 2.000 g/mol y máximo 80.000 g/mol, caracterizado porque comprende:

a) oligomerización por deshidratación de ácido láctico hasta obtener poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500-2.000 g/mol, y

b) polimerización in-situ catalizada a temperatura entre 100-250 °C y una presión entre 1 y 760 mm Hg para obtener poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 2.000 g/mol y máximo 80.000 g/mol. Preferiblemente, con este procedimiento se obtiene PLA con peso molecular entre 5.000 y 20.000 g/mol.

En la etapa a) de oligomerización se retira la totalidad del agua presente en el medio, formándose cadenas de peso molecular entre 500-2.000 g/mol, también llamados oligómeros en esta solicitud de patente. Dicha etapa de oligomerización puede llevarse a cabo en condiciones ambientales o bajo atmósfera inerte tal como atmósfera de nitrógeno.

Tanto en la reacción de oligomerización a) como en la etapa de polimerización b), cabría esperar que la presencia de agua haría que dicha reacción revertera debido al equilibrio químico que se alcanza, dando lugar a la hidrólisis de las cadenas de PLA. Por ello, cabría pensar que añadir reactivos en suspensión acuosa para iniciar la reacción repercutiría negativamente en el transcurso de la reacción. Ello se consigue evitar mediante la deshidratación escalonada que tiene lugar en la etapa a) del procedimiento.

En una realización preferida, la etapa a) tiene lugar entre 100 °C y 200 °C a una presión que se reduce gradualmente desde 760 mm Hg hasta una presión final entre 1 y 50 mm Hg. Preferiblemente, esta etapa de oligomerización tiene lugar entre 130°C y 160 °C.

- 5 En una realización aún más preferida, la etapa a) de oligomerización tiene lugar a una temperatura entre 100°C y 200 °C, preferiblemente entre 130°C y 160°C, a una presión de 760 mm Hg durante 2 horas, a una presión entre 50-150 mm Hg durante 2 horas más y entre 1-50 mm Hg durante 4 horas más. Preferiblemente, la etapa de oligomerización tiene lugar a presión de 760 mm Hg durante 2 horas, a una presión entre 80-120 mm Hg durante
10 2 horas más y entre 10-40 mm Hg durante 4 horas más.

En otra realización preferida, el ácido láctico que se utiliza en la etapa a) es una solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso.

- 15 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanocompuestos de poli(ácido láctico) de peso molecular entre 100 y 2.000 g/mol, caracterizado porque comprende:

a-1) mezclar ácido láctico con al menos un tipo de nanoaditivo,

- a) oligomerización por deshidratación de ácido láctico hasta obtener poli(ácido láctico) de
20 peso molecular entre 100-2.000 g/mol. Preferiblemente, con este procedimiento se obtiene PLA con peso molecular entre 500 y 1.400 g/mol.

- Adicionalmente, la presente invención también se refiere a un procedimiento de obtención de nanocompuestos de poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 2.000 g/mol,
25 caracterizado porque comprende:

a-1) mezclar ácido láctico con al menos un tipo de nanoaditivo,

a) oligomerización por deshidratación de ácido láctico hasta obtener poli(ácido láctico) de peso molecular entre 100-2.000 g/mol, y

- b) polimerización in-situ catalizada a temperatura entre 100-250 °C y una presión entre 1
30 y 760 mm Hg para obtener poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 2.000 g/mol. Preferiblemente, con este procedimiento se obtiene PLA con peso molecular entre 5.000 y 20.000 g/mol.

- Tal como se ha mencionado anteriormente, este nanoaditivo puede ser, por ejemplo,
35 nanocristales de celulosa, nanofibras de origen vegetal tal como nanofibras de kenaf,

nanoarcillas, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanoláminas de carbono, óxidos e hidróxidos metálicos, silicatos o nanopartículas de plata. Los nanocristales de celulosa pueden comprender celulosa de distintas fuentes tal como de madera, algodón o de origen bacteriano.

5

En una realización aún más preferida, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de PLA con peso molecular entre 500-2.000 g/mol o PLA con peso molecular superior a 2.000 g/mol, tal como se describe en esta solicitud de patente, donde la etapa a-1) comprende mezclar ácido láctico con un único tipo de nanoaditivo disperso y estos son nanocristales de celulosa. Preferiblemente, nanocristales de celulosa bacteriana, pudiendo estar estos liofilizados o suspendidos en agua.

En una realización especialmente preferida, la etapa a-1) comprende mezclar una solución acuosa de ácido láctico al 90 % en peso con entre 0,01 y 99 % en peso de nanocristales de celulosa bacteriana, más preferiblemente entre 0,5 y 50 % en peso. Preferiblemente, esta mezcla se dispersa en ultraturrax durante un tiempo de 5 a 30 min y posteriormente se aplica ultrasonidos entre 5 y 30 min.

El procedimiento de la presente invención permite obtener nanocompuestos de PLA con nanocristales de celulosa bacteriana obtenida por síntesis biotecnológica. La ventaja de esta nueva metodología es que, en primer lugar, el material de partida para la polimerización es ácido láctico, mucho más barato que su dímero, láctido, del cual se ha de partir en la polimerización "*in situ*" por ROP, necesitando además una etapa de purificación antes de su uso. Adicionalmente, la celulosa utilizada puede proceder de biomasa producida por cultivos bacterianos. Las suspensiones de nanocristales de celulosa en agua son totalmente compatibles con el proceso de polimerización debido a que el monómero inicial se encuentra también en medio acuoso, lo cual tiene una triple ventaja: la celulosa está suspendida en agua, líquido en el que las suspensiones de celulosa son más estables; no se precisa una etapa de cambio de disolvente para usar este nanoaditivo; y, además, se reduce el uso de disolventes orgánicos utilizados en la síntesis de materiales que serán utilizados para contacto directo con alimentos.

La incorporación del nanoaditivo, preferiblemente nanocristales de celulosa, antes de que tenga lugar la etapa de oligomerización por deshidratación permite eliminar el agua que acompaña a éste en la etapa a) del procedimiento, evitando que ésta interfiera en el

equilibrio químico de polimerización, dificultando la formación de PLA con peso molecular superior a 2.000 g/mol en la etapa b) del procedimiento.

Esta compatibilidad entre la celulosa y el medio de reacción no disminuye tras la etapa b) de polimerización, una vez el ácido láctico se ha convertido en PLA, obteniéndose una buena dispersión de los nanocristales de celulosa en el PLA polimerizado con peso molecular superior a 2.000 g/mol, lo que genera a su vez una buena dispersión mediante mezclado en fundido en la matriz de PLA de peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol. Esto es contrario a lo que cabría esperar ya que podría pensarse que la compatibilidad entre el nanoaditivo y el PLA polimérico se redujese en gran medida una vez finalizada la polimerización, ya que la celulosa, que es un material polar, acabaría siendo incompatible con el PLA polimerizado obtenido, de carácter apolar.

La etapa b) del procedimiento de obtención de PLA mediante polimerización in-situ catalizada, con o sin nanoaditivo, puede realizarse, de forma independiente a la etapa a) de dicho procedimiento, en condiciones ambientales o en atmósfera inerte tal como atmósfera de nitrógeno.

En otra realización preferida, la etapa b) del procedimiento de obtención de PLA mediante polimerización in-situ catalizada, con o sin nanoaditivo, tiene lugar en presencia de cloruro de estaño (SnCl_2) y ácido p-toluensulfónico (TSA) que actúan como catalizador y coadyuvante para evitar la coloración, respectivamente.

En una realización aún más preferida, esta etapa b) de polimerización in-situ catalizada tiene lugar a una temperatura entre 120 y 250°C, más preferiblemente entre 150° y 220°C.

En otra realización aún más preferida, la etapa b) de polimerización in situ, con o sin nanoaditivo, tal como se describe en esta solicitud de patente, comprende reducir gradualmente en el plazo de 1 hora la presión de 760 mm Hg hasta una presión final entre 1 y 50 mm Hg, posteriormente se mantiene la presión en el mencionado intervalo durante un tiempo de 8 a 20 horas. Preferiblemente, durante este proceso la temperatura se mantiene entre 120 y 250°C, más preferiblemente entre 150 y 220°C. Conforme la reacción avanza, el medio de reacción se vuelve cada vez más viscoso. El peso molecular del material obtenido se puede controlar ajustando las condiciones de temperatura, así como el tiempo de

reacción. Así, en las condiciones de temperatura y presión indicadas en esta realización aún más preferida se obtienen PLA con un peso molecular medio entre 5.000-20.000 g/mol, más preferiblemente entre 6.000-15.000 g/mol.

5 En otra realización preferida, el procedimiento de obtención de PLA de peso molecular entre 500-2.000 g/mol, comprendiendo o no al menos un tipo de nanoaditivo, comprende: purificar el poli(ácido láctico) obtenido en la etapa de oligomerización. Esta etapa de purificación genera un material con un índice de cristalinidad superior al mismo material pero sin purificar, siendo el material sin purificar completamente amorfo.

10

La purificación del oligómero, PLA de peso molecular entre 500-2.000 g/mol, permite eliminar los monómeros que no han reaccionado. Este oligómero purificado se puede utilizar tal cual para mezclarlo con la matriz de PLA de peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol y obtener así el material biopolimérico descrito en esta solicitud de patente.

15

El PLA de peso molecular entre 500-2.000 g/mol, conteniendo o no al menos un tipo de nanoaditivo, obtenido tras la etapa a) también puede utilizarse para obtener el material biopolimérico tal como se describe en la solicitud de patente sin purificar.

20 Por otro lado, el PLA obtenido tras esta etapa b) de polimerización in-situ catalizada, conteniendo o no al menos un tipo de nanoaditivo, puede utilizarse para obtener el material biopolimérico tal como se describe en esta solicitud de patente sin purificar. Sin embargo, en otra realización preferida, el procedimiento de obtención de PLA con un peso molecular superior a 2.000 g/mol tal como se describe en esta solicitud de patente, comprende una
25 etapa c) de purificación del poli(ácido láctico), conteniendo o no al menos un tipo de nanoaditivo, obtenido en la etapa b).

En cuanto a la purificación del PLA obtenido tras la etapa b) de polimerización, conteniendo o no al menos un tipo de nanoaditivo, el efecto técnico que se consigue es alcanzar una
30 mayor pureza del material, eliminando las moléculas de monómero que aún quedaban por reaccionar. Esta purificación del material hace que aumente la cristalinidad del material obtenido por mezcla del PLA purificado y la matriz de PLA con peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol respecto a dicha matriz, debido a que al ser cadenas más cortas tienen una mayor capacidad para reorganizarse y forman dominios cristalinos con mayor

facilidad, como ya se ha comentado más arriba, así como, en el caso de la incorporación de nanoaditivos, debido al efecto nucleante que éstos ejercen.

En otra realización preferida, la etapa c) de purificación comprendida en el procedimiento de obtención de PLA con peso molecular entre 500 y 2.000 g/mol, conteniendo o no al menos un tipo de nanoaditivo, en el procedimiento de obtención de PLA con peso molecular superior a 2.000 g/mol y máximo 80.000 g/mol, o en el procedimiento de obtención de nanocompuestos de PLA con peso molecular superior a 2.000 g/mol conteniendo al menos un tipo de nanoaditivo, preferiblemente cuando este PLA comprende nanocristales de celulosa bacteriana, comprende:

i) disolver el poli(ácido láctico) obtenido en disolvente orgánico, preferentemente cloroformo,

ii) precipitar con un agente de precipitación, usando para ello agentes orgánicos, preferiblemente, dietil éter o metanol,

iii) filtrar el precipitado obtenido en la etapa anterior, y

iv) secar el precipitado obtenido, preferiblemente a vacío.

En el caso de la disolución con cloroformo tiene lugar la disolución de las moléculas de oligomero (OLLA) libres generadas permaneciendo en suspensión las moléculas de OLLA que se han unido químicamente a los nanocristales de celulosa y los nanocristales de celulosa que han quedado sin reaccionar. Cabría pensar en una separación del nanocompuesto obtenido del OLLA libre formado, para lo que serían precisos ciclos de centrifugación y lavado, donde el OLLA libre sería posteriormente precipitado con un agente precipitante que incluye pero no se limita a dietil éter o metanol y un posterior filtrado. Aún así, para una mejor dispersión del material en la matriz de PLA comercial se mantienen juntas ambas fases, es decir, OLLA unido químicamente a la celulosa y OLLA libre formado. Para ello, tras disolver el material en cloroformo, se produce la precipitación en dietil éter, metanol u otro líquido precipitante y posterior filtrado. De esta forma se eliminan los monómeros de ácido láctico que no han reaccionado.

Opcionalmente, también es posible separar, mediante procedimientos de separación sólido-líquido tras la etapa i), la fase que contiene OLLA unida químicamente a la celulosa, que permanecería en suspensión y la que contiene OLLA libre formado, que habría pasado a la solución.

En otra realización preferida alternativa, la etapa c) de purificación comprendida en el procedimiento de obtención de PLA con peso molecular entre 500 y 2.000 g/mol, conteniendo o no al menos un tipo de nanoaditivo, en el procedimiento de obtención de PLA con peso molecular superior a 2.000 g/mol y máximo 80.000 g/mol, o en el procedimiento de obtención de nanocompuestos de PLA con peso molecular superior a 2.000 g/mol conteniendo al menos un tipo de nanoaditivo, preferiblemente cuando este PLA comprende nanocristales de celulosa bacteriana, comprende:

i') fragilizar PLA por inmersión en nitrógeno líquido,

ii') moler el poli(ácido láctico) fragilizado en la etapa anterior,

iii') lavar el poli(ácido láctico) molido en la etapa anterior con un disolvente orgánico, preferiblemente e dietil éter o metanol,

iv') filtrar para separar el poli(ácido láctico) del agente de lavado,

v') secar, preferiblemente a vacío.

La etapa i') de fragilización permite realizar la etapa siguiente de molienda sin dañar las cadenas poliméricas. Por otro lado, la etapa ii') de molienda aumenta la superficie específica dando lugar a un lavado más efectivo en la etapa iii') de este procedimiento de purificación. En la etapa iii') de lavado se eliminan la mayoría de los monómeros que no han reaccionado. Adicionalmente, cuando este procedimiento de purificación se realiza tras la etapa a) de oligomerización, sin etapa b) de polimerización, también se eliminan oligómeros de cadena muy corta, obteniéndose finalmente PLA o PLA nanocompuesto con un peso molecular entre 500 y 2.000 g/mol, preferiblemente entre 1.400 y 2.000 g/ml.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de PLA con peso molecular entre 500-80.000 g/mol, preferiblemente obtenido mediante uno de los procedimientos descritos en esta solicitud de patente, para fabricar el material biopolimérico que comprende PLA de peso molecular entre 500-80.000 g/mol disperso en una matriz polimérica de PLA con un peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol, tal como se describe en esta solicitud de patente. Este material biopolimérico presenta mejores propiedades mecánicas y de barrera que la matriz polimérica de PLA con peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol de partida.

Por otro lado, la presente invención se refiere al uso de PLA nanocompuesto con peso molecular superior a 100 g/mol, preferiblemente obtenido mediante uno de los procedimientos descritos en esta solicitud de patente, para fabricar el material biopolimérico

que comprende PLA nanocompuesto de peso molecular superior a 100 g/mol disperso en una matriz polimérica de PLA con un peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol, tal como se describe en esta solicitud de patente. Este material biopolimérico presenta mejores propiedades mecánicas y de barrera que la matriz polimérica de PLA con peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol de partida.

En una realización preferida, el PLA nanocompuesto con peso molecular superior a 100 g/mol comprende al menos un nanoaditivo disperso en su estructura. Preferiblemente, comprende un único tipo de nanoaditivo y son nanocristales de celulosa. Más preferiblemente, son nanocristales de celulosa bacteriana.

En otra realización preferida, la presente invención se refiere al uso de PLA con peso molecular entre 500 y 2.000 g/mol, preferiblemente comprendiendo nanocristales de celulosa bacteriana dispersos en su estructura, para fabricar el material biopolimérico tal como se describe en esta solicitud de patente.

La utilización de PLA con peso molecular entre 500 y 2.000 g/mol, preferiblemente comprendiendo nanocristales de celulosa bacteriana dispersos en su estructura, además de proporcionar un material biopolimérico con mejores propiedades mecánicas y de barrera que la matriz de PLA de peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol de partida, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol, tiene la ventaja adicional de no ser necesario la utilización de catalizador para su obtención, con el correspondiente ahorro en costes así como la obtención de un producto con menos impurezas.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método de obtención de un material biopolimérico tal como se describe en esta solicitud de patente, caracterizado porque dicho método comprende:

vi) procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) con un peso molecular entre 500-80.000 g/mol a partir de ácido láctico tal como se describe en esta solicitud de patente, o bien, procedimiento de obtención de nanocompuestos de poli(ácido láctico) y al menos un tipo de nanoaditivo con un peso molecular superior a 100g/mol a partir de ácido láctico y al menos un tipo de nanoaditivo tal como se describe en esta solicitud de patente, y

vii) mezclado en fundido del material obtenido en la etapa vi) con una matriz de PLA de peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol.

- 5 Para ello se puede utilizar una mezcladora de husillos donde se añade poli(ácido láctico) con un peso molecular entre 500-80.000 g/mol, o bien poli(ácido láctico) nanocompuesto con peso molecular superior a 100 g/mol, a una granza de PLA de peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000 y 150.000.
- 10 En una realización preferida, la presente invención se refiere al método de obtención del material biopolimérico donde la etapa vi) comprende el procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) con un peso molecular entre 500 y 2.000 g/mol tal como se describe en esta solicitud de patente, o bien, comprende el procedimiento de obtención de nanocompuestos de poli(ácido láctico) con un peso molecular entre 100 y 2000 g/mol. Este
- 15 método de obtención presenta la ventaja adicional de no requerir ningún tipo de catalizador, lo que permite reducir costes y evitar su presencia como impureza en el material biopolimérico obtenido.

En una realización preferida, el método de obtención del material biopolimérico de la presente invención comprende una etapa vii) de mezclado en fundido de entre 1 y 99 % en peso de PLA con peso molecular entre 500 y 80.000 g/mol, o bien PLA nanocompuesto con peso molecular superior de 100 g/mol, respecto al peso total del material biopolimérico. Preferiblemente, comprende el mezclado en fundido de entre 3 y 60 % en peso de PLA con peso molecular entre 500 y 80.000 g/mol, o bien PLA nanocompuesto con peso molecular

20 superior de 100 g/mol, respecto al peso total del material biopolimérico, y más preferiblemente entre 10 y 30 % en peso.

En otra realización preferida, el método de obtención del material nanocompuesto de la presente invención comprende una etapa vii) de mezclado en fundido de entre 0,01 % y

30 70% en peso de nanoaditivos, preferiblemente nanocristales de celulosa bacteriana, respecto al peso total del material biopolimérico, preferiblemente de 0,5 a 40% en peso.

En una realización aún más preferida, el método de obtención del material nanocompuesto de la presente invención comprende una etapa vii) de mezclado en fundido de entre 10 y 30

% en peso de PLA de peso molecular entre 100 y 2.000 g/mol, y entre 0,5 y 40 % en peso de nanocristales de celulosa bacteriana.

En otra realización preferida, las condiciones de operación de la etapa vii) son una temperatura entre 120 y 220°C, preferiblemente entre 140°C a 180°C, y un rango de revoluciones de entre 10 y 150 rpm, preferiblemente entre 80 y 120 rpm. El tiempo de mezclado puede estar comprendido entre 1 y 10 minutos, preferiblemente entre 2 y 5 minutos.

Mediante el método de obtención descrito en esta solicitud de patente se obtiene un material biopolimérico con mejores propiedades mecánicas y de barrera, éstas últimas debidas un mayor índice de cristalinidad o bien a un volumen libre inferior, respecto a la matriz polimérica de poli(ácido láctico) con un peso molecular medio igual o superior a 100.000 g/mol, preferiblemente entre 100.000-150.000 g/mol de partida.

El material compuesto de la presente invención, preferiblemente obtenido por el método de obtención tal como se describe en esta solicitud de patente, puede utilizarse en el conformado de películas, por ejemplo, en una prensa de platos calientes. La presión de los platos puede estar comprendida en el rango de 0.5 a 2 MPa. El tiempo de prensado puede estar comprendido entre 0.5 y 10 minutos, preferiblemente entre 1 y 5 minutos.

El material biopolimérico nanocompuesto de la presente invención que comprende PLA de peso molecular superior a 100 g/mol, preferiblemente cuando se obtiene por uno de los procedimientos descritos en esta solicitud de patente, y nanocristales de celulosa (CNW), difieren de los materiales nanocompuestos de PLA y celulosa nanocristalina divulgados en el documento de patente US2011/0196094 donde se usa la técnica de polimerización "*in situ*" por ROP de L-lactido en lugar de polimerización "*in situ*" por policondensación de ácido láctico en que la proporción de PLA que está unido químicamente a las cadenas de celulosa es muy inferior.

Además, el material de partida para la polimerización, con o sin nanocompuestos, es ácido láctico, y no láctido, un dímero del ácido láctico, el cual tiene un coste más elevado y es el material de partida para la polimerización "*in situ*" por ROP, donde sí es necesario el uso de disolventes orgánicos.

En otro aspecto, la presente invención también se refiere al uso del material biopolimérico tal como se describe en esta solicitud de patente, para fabricar un producto que requiera unas propiedades mecánicas determinadas. Preferiblemente, un producto seleccionado del grupo que comprende un envase para la industria alimentaria, un dispositivo biomédico, un producto textil y un producto plástico para la agricultura, por ejemplo, plásticos para siembra, invernaderos, etc.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Muestra el termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido para las muestras del material compuesto obtenido en el ejemplo 1 (PLA polimerizado + PLA) (a) y en el ejemplo 2 (OLLA-lavado + PLA comercial) (b).

Figura 2. Muestra los valores de permeabilidad a oxígeno medidas a 0% de humedad relativa obtenidos para las muestras de PLA comercial procesado (a), y los materiales compuestos obtenidos en el ejemplo 1 (PLA polimerizado + PLA comercial) (b), en el ejemplo 2 (OLLA-lavado + PLA comercial) (c) y en el ejemplo 3 (OLLA-lavado + BCNW + PLA comercial) (d).

Figura 3. Muestra el espectro de infrarrojos característico de los nanocristales de celulosa liofilizados (CNW liofilizado).

Figura 4. Muestra el espectro de infrarrojos obtenidos para muestras de oligómeros de PLA lavados con dietil éter.

Figura 5. Muestra el espectro de infrarrojos obtenidos para muestras oligómeros de PLA lavados con dietil éter y mezclados con PLA comercial.

Figura 6. Muestra el espectro de infrarrojos obtenidos para muestras de nanocompuestos de oligómeros de PLA y nanocristales de celulosa lavados con dietil éter. Las flechas indican los picos característicos de la celulosa.

Figura 7. Muestra el espectro de infrarrojos obtenidos para muestras de nanocompuestos de oligómeros de PLA y nanocristales de celulosa lavados con dietil éter mezclados con PLA comercial. Las flechas indican los picos característicos de la celulosa.

Figura 8. Muestra los espectros de infrarrojos obtenidos para muestras de oligómeros de PLA lavados con dietil éter y mezclados con PLA comercial (línea negra) y nanocompuesto de oligómeros de PLA y nanocristales de celulosa lavados con dietil éter mezclados con PLA comercial (línea marrón). Las flechas indican los picos característicos de la celulosa.

Figura 9. Muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de films de nanocompuestos de oligómeros de PLA y nanocristales de celulosa mezclados PLA comercial (escala figura 9 A: 200nm, escala figura 9 B: 500nm).

EJEMPLO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION:

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la efectividad del procedimiento de la invención para la obtención de materiales biopoliméricos de poli(ácido láctico), en algunos caso con nanocristales de celulosa, obteniendo de esta manera materiales biopoliméricos con propiedades mejoradas.

Ejemplo 1. Preparación de películas con propiedades de barrera mejoradas de un material compuesto que comprende PLA de peso molecular medio superior a 2.000 y máximo 80.000 g/mol disperso en una matriz polimérica de PLA con peso molecular medio entre 100.000 y 150.000

En la primera etapa, de oligomerización, una cantidad de 50g de una disolución acuosa de 90% en peso de L-ácido láctico se deshidrató a 150°C, primero a presión atmosférica durante 2 horas, luego a una presión más reducida de 100 mmHg durante otras 2 horas, y finalmente durante un periodo de 4 horas a 30 mmHg. Así se formó un líquido viscoso de oligo-ácido láctico (OLLA), que fue el material de partida para la segunda etapa de la polimerización.

Para la realización de la segunda etapa de polimerización, una cantidad de 30g de OLLA se añadió a un matraz de tres bocas de 250ml equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo conectado con un sistema de vacío a través de una trampa fría y se mezcló con una cantidad de SnCl_2 (0,4% en peso respecto la cantidad de OLLA) y TSA en relación equimolar al SnCl_2 . Entonces, la mezcla se calentó a 168°C con agitación

mecánica. La presión se redujo gradualmente durante 1 hora hasta llegar a 10 mmHg. Alcanzada dicha presión la reacción continuó durante 12 horas. Conforme la reacción avanza, el medio de reacción se vuelve cada vez más viscoso. Al final de la reacción, el producto fue enfriado. Tras ello, el producto resultante de la reacción se disolvió en cloroformo y posteriormente se precipitó usando dietil éter. El material se filtró y se dejó secar en estufa a vacío durante 24h a 70°C.

El producto así obtenido, con un peso molecular de 7.000 g/mol, posteriormente fue mezclado con PLA comercial, con peso molecular medio 140.000 g/mol, en proporción 25:75 de PLA polimerizado según el procedimiento descrito anteriormente frente a PLA comercial. Para ello se usó una mezcladora de husillos donde se añadió el PLA polimerizado y granza de PLA comercial. El material se calentó hasta la temperatura de 162°C y se mezcló a 100rpm durante 2 minutos.

Tras ello se comprobó que ambos materiales, PLA polimerizado y PLA comercial, son miscibles mediante el uso de calorimetría diferencial de barrido (DSC) donde apareció una única temperatura de transición vítrea indicando ello la miscibilidad de ambos (ver Figura 1, PLA polimerizado + PLA comercial). Además, mediante DSC, se comprobó el aumento de cristalinidad del material obtenido respecto al PLA comercial al que se le había aplicado el mismo tratamiento de mezclado y formación de película, pasando de 7,5% a 11,02%. Este aumento de cristalinidad es debido al menor peso molecular del PLA polimerizado respecto al peso molecular del PLA comercial, lo que hace que las cadenas tengan más capacidad de reorganizarse y formen dominios cristalinos con mayor facilidad. El peso molecular fue evaluado usando la norma ASTM-D4603 que relaciona viscosidad intrínseca de los materiales con el peso molecular promedio en viscosidad mediante la ecuación de Mark Houwink.

Tras ello se procedió al conformado de las películas a través del uso de una prensa de platos calientes. La temperatura de los platos fue de 165°C, la presión a la que se sometió fue al menos 7500 psi y el tiempo de prensado 2 minutos.

La Figura 2 ilustra la mejoría en las propiedades de barrera al oxígeno medidas a una humedad relativa del 0% de las películas obtenidas por este método respecto al PLA comercial igualmente procesado. Esta mejora es debida al aumento de cristalinidad que se

produce, lo cuál dificulta el paso a través de la película a las moléculas de bajo peso molecular.

Ejemplo 2. Preparación de películas de oligómero de PLA (OLLA) y PLA comercial con propiedades de barrera mejoradas.

Una cantidad de 50g de una disolución acuosa de 90% en peso de L-ácido láctico se deshidrató a 150°C, primero a presión atmosférica durante 2 horas, luego a una presión más reducida de 100 mmHg durante otras 2 horas, y finalmente durante un periodo de 4 horas a 30 mmHg. Así se formó un líquido viscoso de oligo-ácido láctico (OLLA). El producto se enfrió, se fragilizó por inmersión en nitrógeno líquido, y posteriormente se molió. El producto molido se puso en contacto con dietil éter con agitación vigorosa durante 3 horas para su lavado. Posteriormente se filtró y se secó en estufa a 70°C durante 24 horas.

El producto así obtenido fue posteriormente mezclado con PLA comercial, con peso molecular medio de 150.000 g/mol en proporción 25:75 de OLLA frente a PLA comercial. Para ello se usó una mezcladora de husillos donde se añadió el OLLA y granza de PLA comercial. El material se calentó hasta la temperatura de 162°C y se mezcló a 100rpm durante 2 minutos.

Tras ello se comprobó que ambos materiales, OLLA y PLA comercial son miscibles mediante el uso de calorimetría diferencial de barrido (DSC) donde apareció una única temperatura de transición vítrea indicando ello la miscibilidad de ambos (ver Figura 1, OLLA-lavado + PLA). Tras ello se procedió al conformado de las películas del material así obtenido a través del uso de una prensa de platos calientes. La temperatura de los platos fue de 165°C, la presión a la que se sometió fue al menos 7500 psi y el tiempo de prensado 2 minutos. Este material posee propiedades barrera mejoradas debido a que las pequeñas cadenas de oligomero hacen que se reduzca en cierta medida el volumen libre del material, en comparación con el volumen libre de la matriz polimérica del PLA comercial sometido al mismo tratamiento de mezclado y formación de películas. Ello se traduce, por tanto, en una reducción de la permeabilidad a compuestos de bajo peso molecular (ver Figura 2).

Ejemplo 3. Preparación de películas de materiales nanocompuestos que comprende oligómeros de PLA, nanocristales de celulosa bacteriana y PLA comercial con propiedades barrera mejoradas.

5 *Obtención de celulosa bacteriana:* Para este ejemplo se empleó una cepa de *Gluconacetobacter xylinus*, la cual se incubó en un medio de cultivo estático compuesto por 20g de glucosa, 5g de extracto de levadura, 1,15g de ácido cítrico, 5,7g de sulfato de magnesio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 12,25g agua de peptona tamponada, por cada litro de agua, a 30°C. Se creó primero un precultivo que contenía 5ml de medio. Cuando una
10 capa fina de celulosa se detectó en la parte superior de la interfase medio-aire, el precultivo se trasladó a frascos que contenían 200ml de medio. Posteriormente, tras detectar la capa de celulosa se trasladó a 2l, y finalmente al cultivo final, que contenía 20l de medio.

Las películas de celulosa bacteriana obtenidas, con un espesor de alrededor de 2cm, se
15 sometieron a un primer autoclavado para eliminar los restos de bacterias presentes en el material extraídas con la película. Posteriormente, se cortaron en trozos pequeños (2cm x 2cm). Estas piezas fueron autoclavadas repetidas veces en agua destilada hasta que se detectaba la desaparición de casi la totalidad de medio de cultivo presente en la celulosa bacteriana. Tras ello, el material se autoclavó con una disolución de NaOH compuesta por
20 10% v/v de disolución de sosa saturada en agua con el propósito de hacer un lavado más exhaustivo eliminando así el medio de cultivo absorbido por la capa de celulosa. Por último, el pH se redujo a 7 mediante varios ciclos de autoclavado con agua destilada.

Obtención de nanocristales de celulosa bacteriana (BCNW): La producción de BCNW se
25 llevó a cabo mediante un proceso de hidrólisis ácida de la celulosa bacteriana obtenida en el proceso descrito anteriormente. Una vez obtenida la celulosa bacteriana cuarteada a pH 7, el material fue molido hasta adquirir apariencia de gel y posteriormente se comprimió manualmente para eliminar casi la totalidad del agua absorbida. El material parcialmente secado fue tratado con una disolución de ácido sulfúrico (96%) de concentración 301ml/l de
30 agua. La relación celulosa/disolución fue de aproximadamente 8-10 g/l. Este tratamiento se produjo a 50°C durante 72h. Tras ese periodo de tiempo los BCNW fueron obtenidos como un precipitado blanco tras repetidos ciclos de centrifugación y lavado con agua desionizada a 12500rpm, 15°C y durante 20 minutos. Tras la obtención de BCNW, su pH estaba en torno a 2. Con el objetivo de aumentar la estabilidad térmica de este producto se procedió a la

resuspensión del material en agua desionizada y una posterior neutralización con hidróxido sódico hasta pH neutro. Tras ello los BCNW fueron obtenidos por dos vías distintas;

1) mediante ciclos de centrifugación y lavado se obtuvo el producto final en suspensión (BCNW parcialmente hidratado), se determinó la cantidad de de BCNW por gramo de precipitado mediante análisis por gravimetría; o

2) se alcanzó pH neutro, se liofilizó la dispersión de BCNW y se obtuvo directamente BCNW secos.

Tras la obtención de ambos productos se procedió a su molienda, en el caso de los BCNW parcialmente hidratado previo secado, para la caracterización del material. En la figura 3 se muestra el espectro infrarrojo obtenido en el estudio de la celulosa.

Preparación de películas de un material biopolimérico de oligómeros de PLA, nanocristales de celulosa bacteriana y PLA comercial con propiedades barrera mejoradas. Una cantidad de 50g de una solución acuosa de 90% de ácido láctico se mezcló con nanocristales de celulosa bacteriana liofilizados en proporción de un 8% respecto al peso de ácido utilizado. Esa mezcla se dispersó con ultraturrax durante un tiempo de 30 minutos y posteriormente se le aplicó ultrasonidos durante un tiempo que de 15 minutos. Tras ello la mezcla se deshidrató a 150°C, primero a presión atmosférica durante 2 horas, luego a una presión más reducida de 100 mmHg durante otras 2 horas, y finalmente durante un periodo de 4 horas a 30 mmHg. Así se formó un líquido viscoso de oligo-ácido láctico con nanocristales de celulosa (OLLA_BCNW). El producto se enfrió, se fragilizó por inmersión en nitrógeno líquido y se molió. El producto molido se puso en contacto con dietil éter con agitación vigorosa durante 3 horas para su lavado. Posteriormente se filtró a vacío y se secó en estufa a 70°C durante 24 horas.

El material, una vez seco, se caracterizó por espectroscopia infrarroja donde se aprecia la contribución de las bandas características de la celulosa al espectro en comparación con el espectro del oligómero de PLA obtenido de igual forma pero sin celulosa (ver Figura 4).

El producto así obtenido fue posteriormente mezclado con PLA comercial con peso molecular medio de 150.000 g/mol, en proporción 25:75 de OLLA_BCNW frente a PLA comercial. Para ello se usó una mezcladora de husillos donde se añadió el OLLA_BCNW y granza de PLA comercial. El material se calentó hasta la temperatura de 162°C y se le aplicó unas revoluciones por minuto de 100rpm durante 2 minutos. El material así obtenido

contenía un 13,5% en peso de nanocristales de celulosa. En las figuras 4 y 5 (ver flechas) se observa la caracterización por espectroscopía infrarroja de los materiales obtenidos tras el mezclado, distinguiéndose la contribución de las bandas de celulosa al espectro en comparación con los materiales obtenidos por la misma vía pero sin celulosa.

5

Tras ello se procede al conformado de las películas del material así obtenido a través del uso de una prensa de platos calientes. La temperatura de los platos fue de 165°C, la presión a la que se sometió fue al menos 7500 psi y el tiempo de prensado 2 minutos. La Figura 6, obtenida por microscopía electrónica de transmisión, muestra la dispersión homogénea de los nanocristales de celulosa en la matriz polimérica.

10

REIVINDICACIONES

1. Material biopolimérico caracterizado porque comprende poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500 g/mol y 80.000 g/mol disperso en una matriz polimérica de poli(ácido láctico) con un peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol.
2. Material biopolimérico según la reivindicación 1, que comprende entre 3 y 60 % en peso de poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500 g/mol y 80.000 g/mol.
3. Material biopolimérico nanocompuesto caracterizado porque comprende al menos un tipo de nanoaditivo disperso en poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 100 g/mol.
4. Material biopolimérico nanocompuesto caracterizado porque comprende al menos un tipo de nanoaditivo disperso en poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 100 g/mol y éste a su vez disperso en una matriz polimérica de poli(ácido láctico) con un peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol.
5. Material biopolimérico según la reivindicación 4, que comprende entre 3 y 60% en peso de poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 100 g/mol.
6. Material biopolimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, que comprende un único tipo de nanoaditivo disperso y estos son nanocristales de celulosa.
7. Material biopolimérico según la reivindicación 6, donde los nanocristales de celulosa son nanocristales de celulosa bacteriana.
8. Material biopolimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que comprende entre 0,01 y 70 % en peso de nanoaditivo respecto al peso total del material biopolimérico.
9. Procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) de peso molecular medio entre 500-2.000 g/mol, caracterizado porque comprende:
 - a) oligomerización por deshidratación de ácido láctico hasta obtener poli(ácido láctico) de peso molecular medio entre 500-2.000 g/mol.

10. Procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 2.000 g/mol y máximo 80.000 g/mol, caracterizado porque comprende:

a) oligomerización por deshidratación de ácido láctico hasta obtener poli(ácido láctico) de peso molecular entre 500-2.000 g/mol, y

5 b) polimerización in-situ catalizada a temperatura entre 100-250 °C y una presión entre 1 y 760 mm Hg para obtener poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 2.000 g/mol y máximo 80.000 g/mol.

11. Procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, donde la etapa a) tiene lugar a una temperatura entre 100-200 °C, a una presión que se reduce de forma gradual de presión atmosférica a una presión final entre 1 y 50 mm Hg.

12. Procedimiento de obtención de nanocompuestos de poli(ácido láctico) de peso molecular entre 100 – 2.000 g/mol, caracterizado porque comprende:

a-1) mezclar ácido láctico con al menos un tipo de nanoaditivo,

a) oligomerización por deshidratación de ácido láctico hasta obtener poli(ácido láctico) de peso molecular entre 100-2.000 g/mol.

13. Procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) nanocompuesto de peso molecular superior a 2.000 g/mol, caracterizado porque comprende:

a1) mezclar ácido láctico con al menos un tipo de nanoaditivo,

a) oligomerización por deshidratación de ácido láctico hasta obtener poli(ácido láctico) de peso molecular entre 100-2.000 g/mol, y

25 b) polimerización in-situ catalizada a temperatura entre 100-250 °C y una presión entre 1 y 760 mm Hg para obtener poli(ácido láctico) de peso molecular superior a 2.000 g/mol.

14. Procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) según una cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, donde el nanoaditivo son nanocristales de celulosa.

30

15. Procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) según una cualquiera de las reivindicaciones 10, 12 a 14, donde la etapa b) tiene lugar en presencia de cloruro de estaño y ácido p-toluensulfónico.

16. Procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, que comprende una etapa c) de purificación del poli(ácido láctico) obtenido.

5 17. Procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) según la reivindicación 16, donde la etapa c) de purificación comprende:

- i) disolver el poli(ácido láctico) en cloroformo,
- ii) precipitar con un agente de precipitación,
- iii) filtrar el precipitado obtenido en la etapa anterior, y
- 10 iv) secar el precipitado obtenido.

18. Procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) según la reivindicación 16, donde la etapa c) de purificación comprende:

- i') fragilizar PLA por inmersión en nitrógeno líquido,
- 15 ii') moler el poli(ácido láctico) fragilizado en la etapa anterior,
- iii') lavar el poli(ácido láctico) molido en la etapa anterior con un disolvente orgánico,
- iv') filtrar para separar el poli(ácido láctico) del agente de lavado,
- v') secar.

20 19. Método de obtención de un material biopolimérico tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho método comprende:

- vi) procedimiento de obtención de poli(ácido láctico) con un peso molecular entre 500-80.000 g/mol a partir de ácido láctico tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 18, o bien, procedimiento de obtención de nanocompuestos de
- 25 poli(ácido láctico) y al menos un tipo de nanoaditivo con un peso molecular superior a 100g/mol a partir de ácido láctico y al menos un tipo de nanoaditivo tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, y
- vii) mezclado en fundido del material obtenido en la etapa vi) con una matriz de PLA de peso molecular igual o superior a 100.000 g/mol.

30

20. Uso del material biopolimérico tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para fabricar un producto seleccionado del grupo que comprende un envase para la industria alimentaria, un dispositivo biomédico, un producto textil y un plástico para la agricultura.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

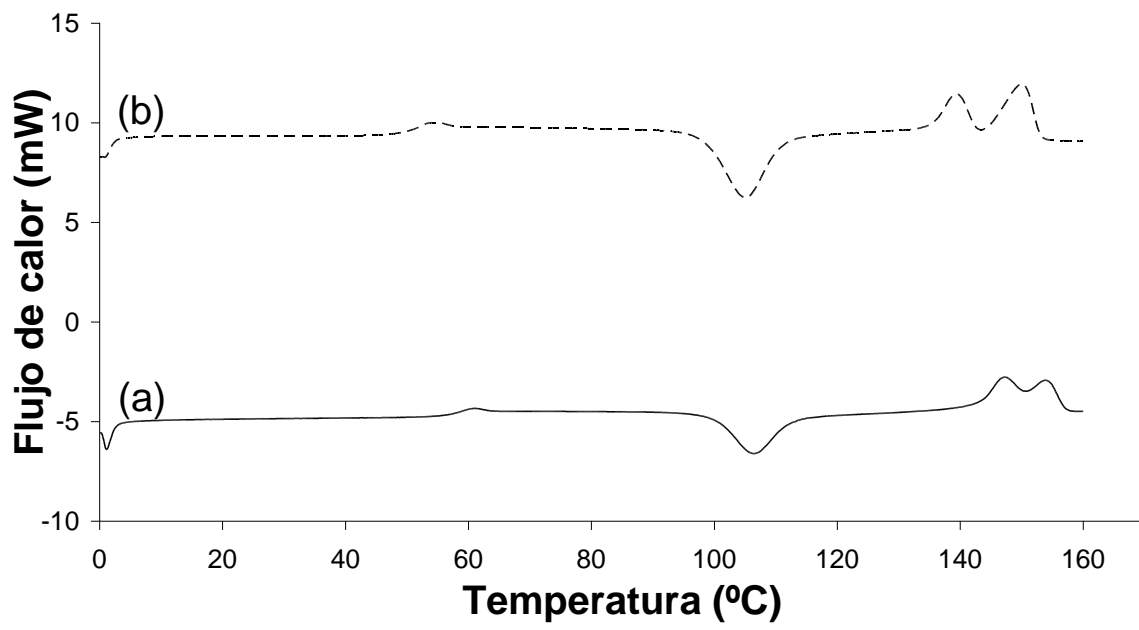


Fig. 1.

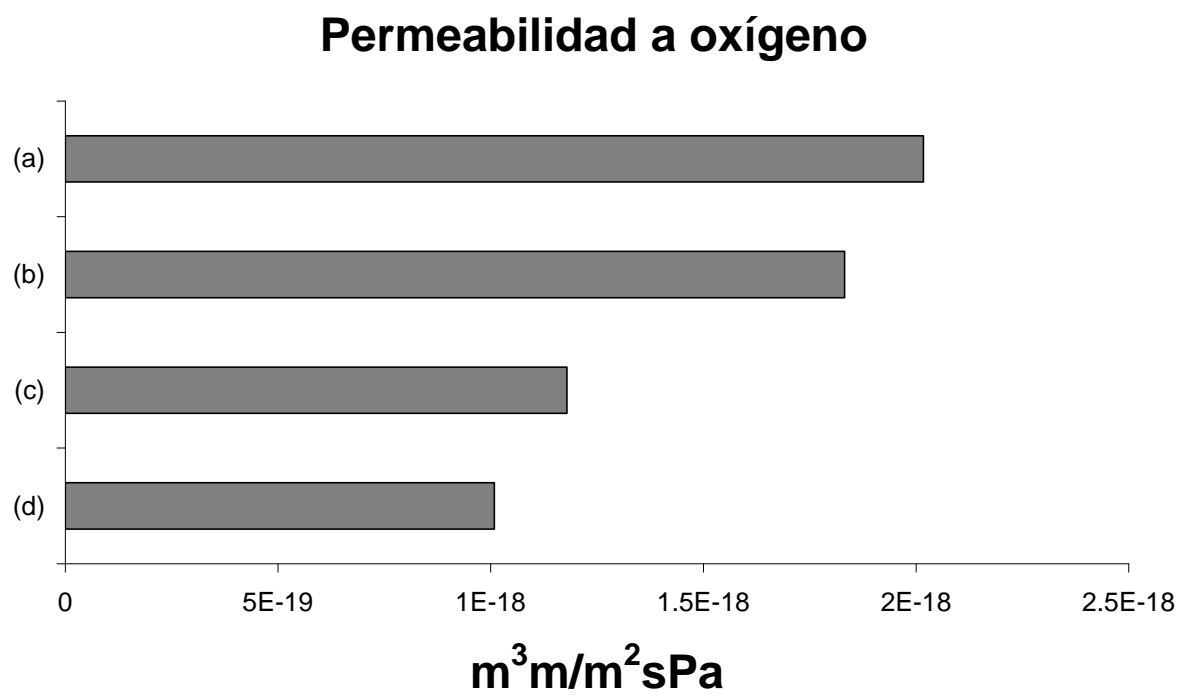


Fig. 2.

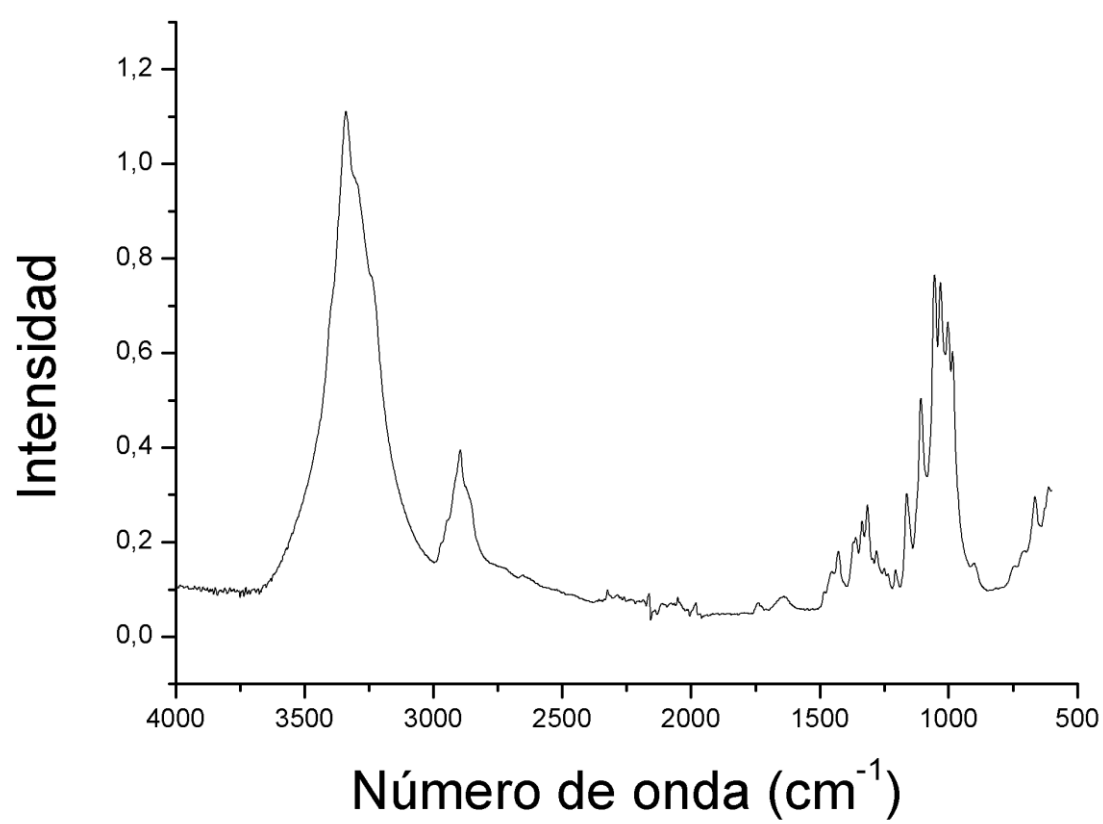


Fig. 3.

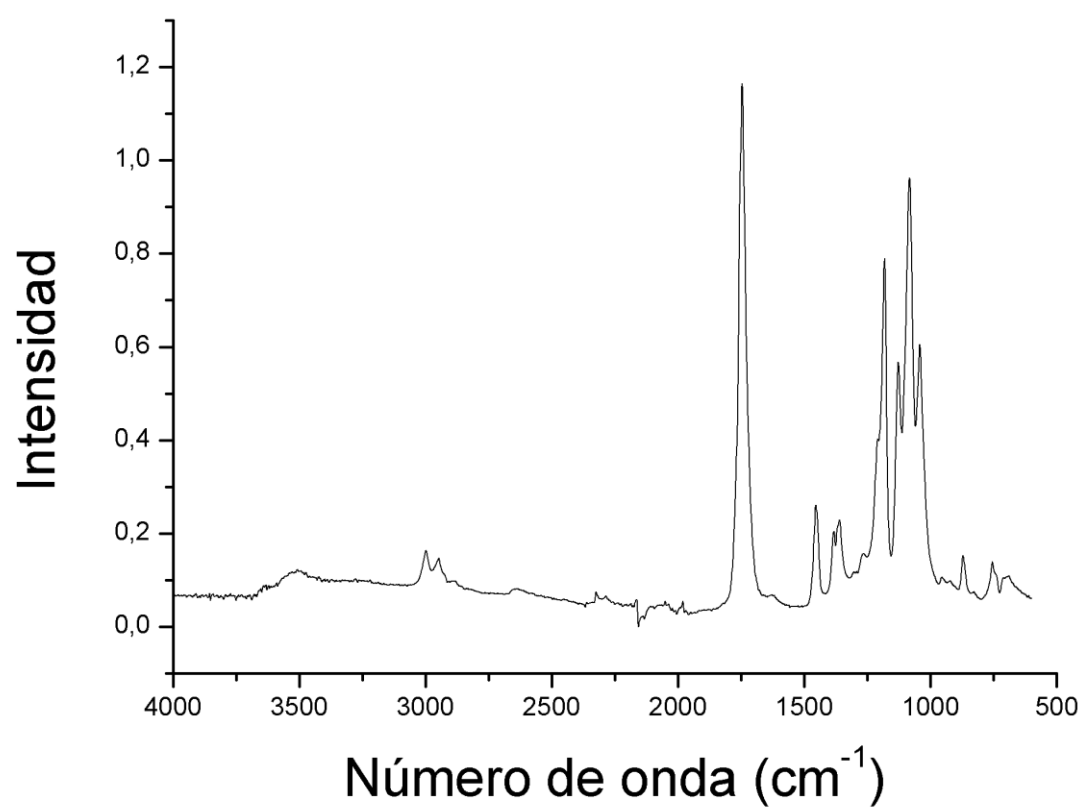


Fig. 4.

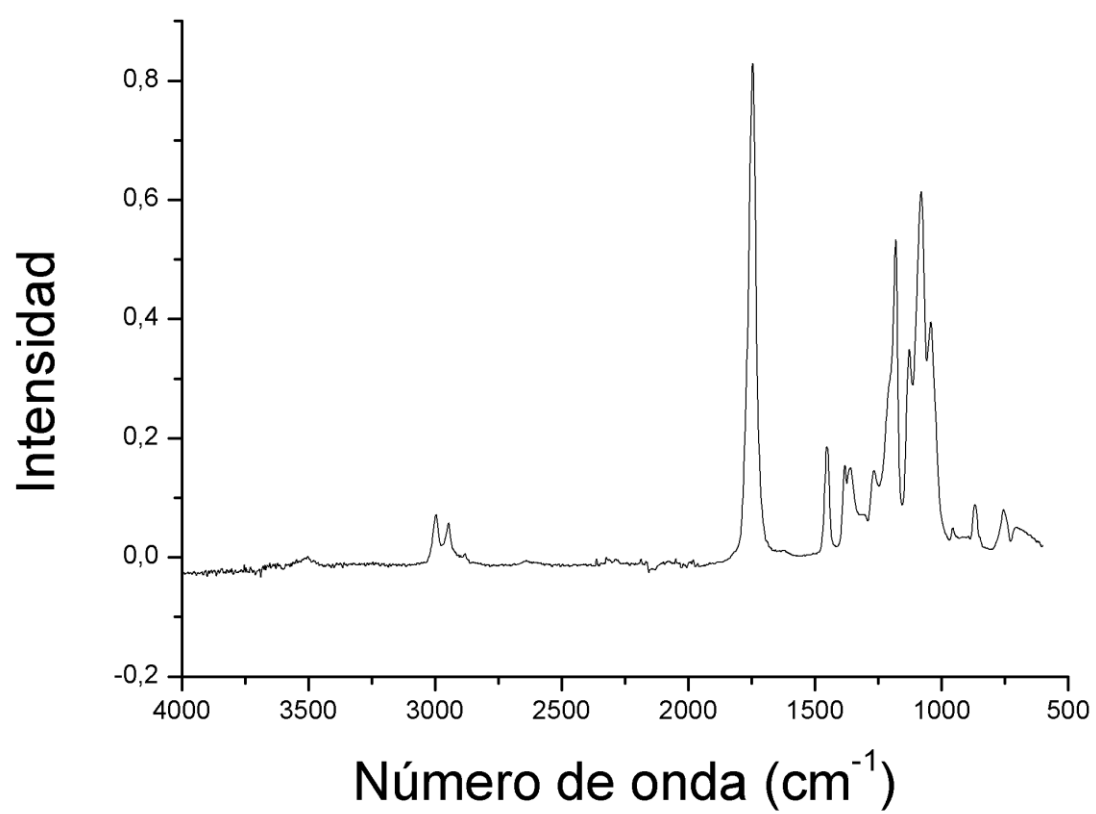


Fig. 5.

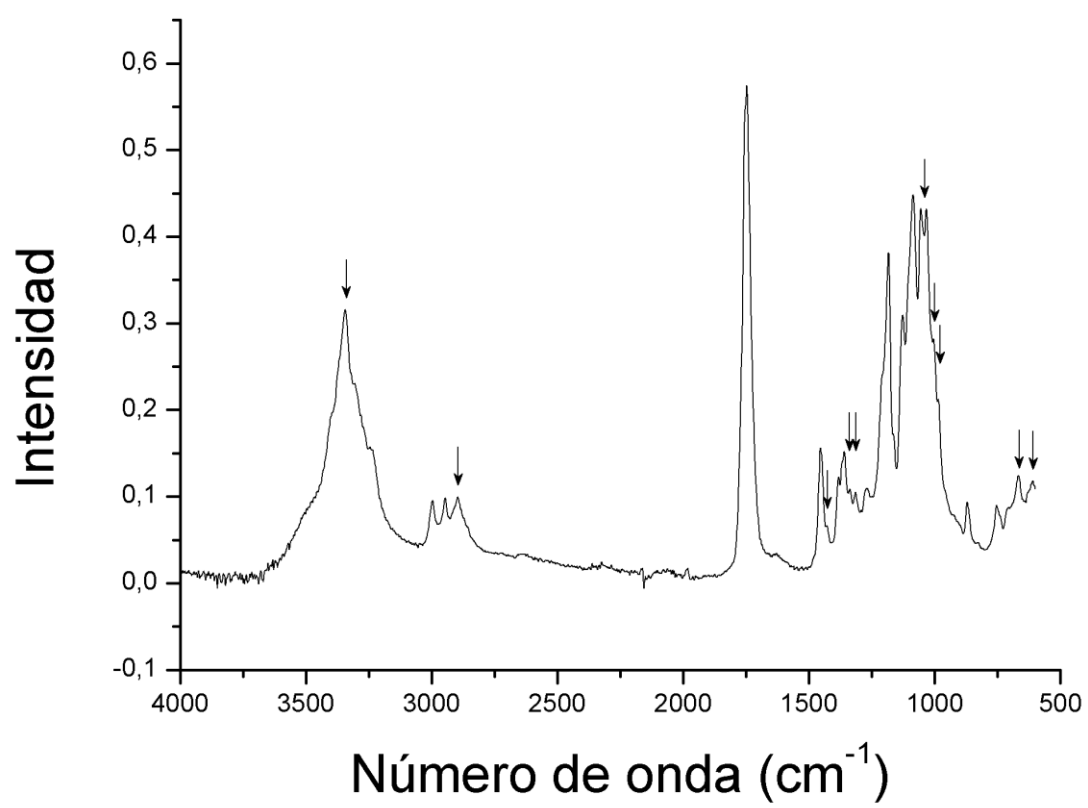


Fig. 6.

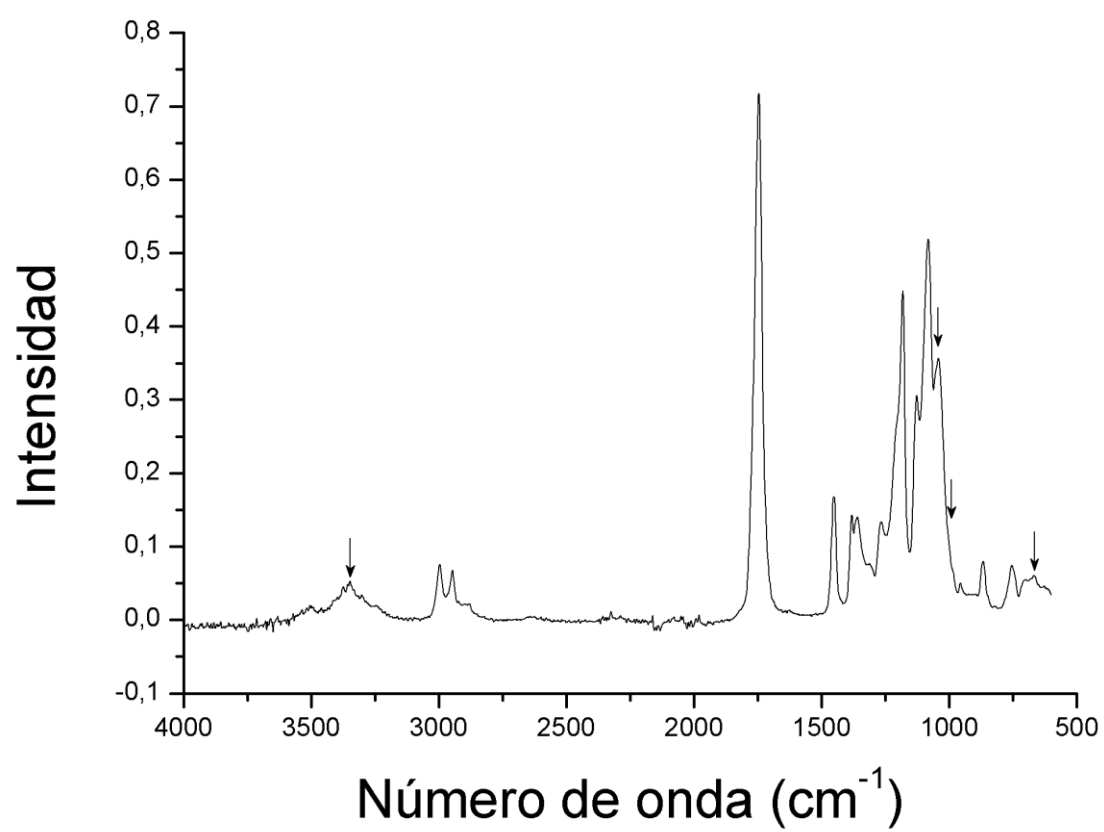


Fig. 7.

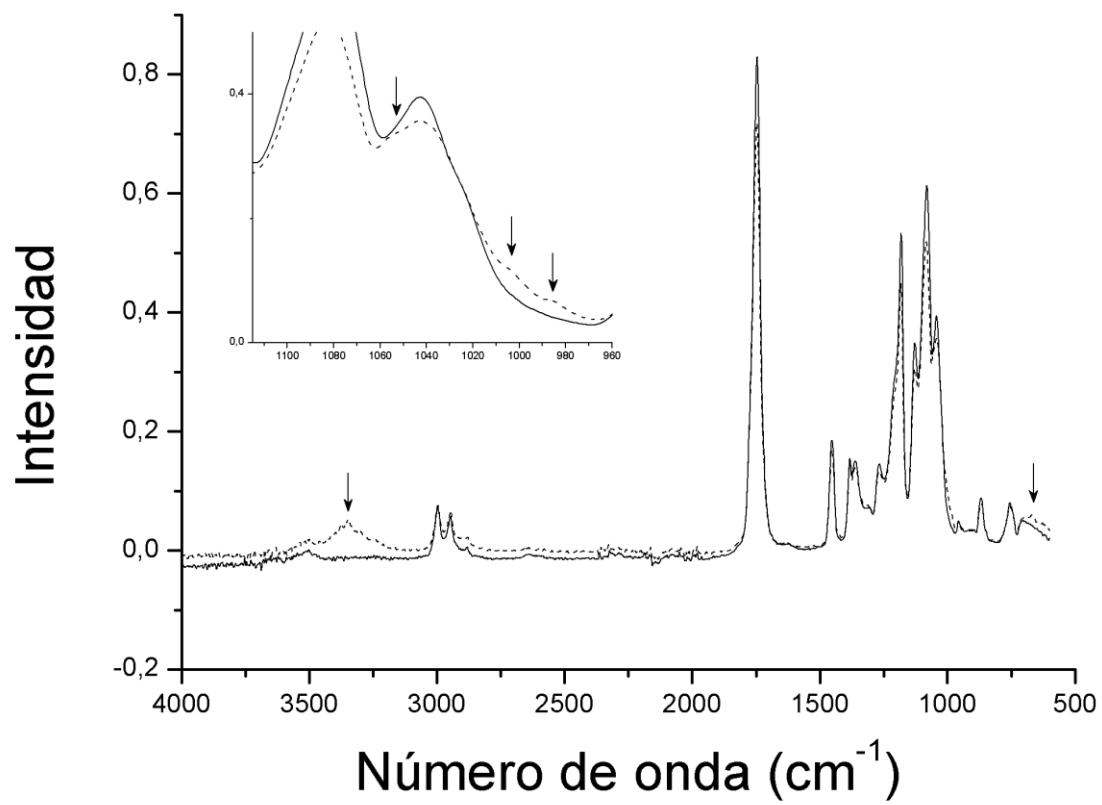


Fig. 8.

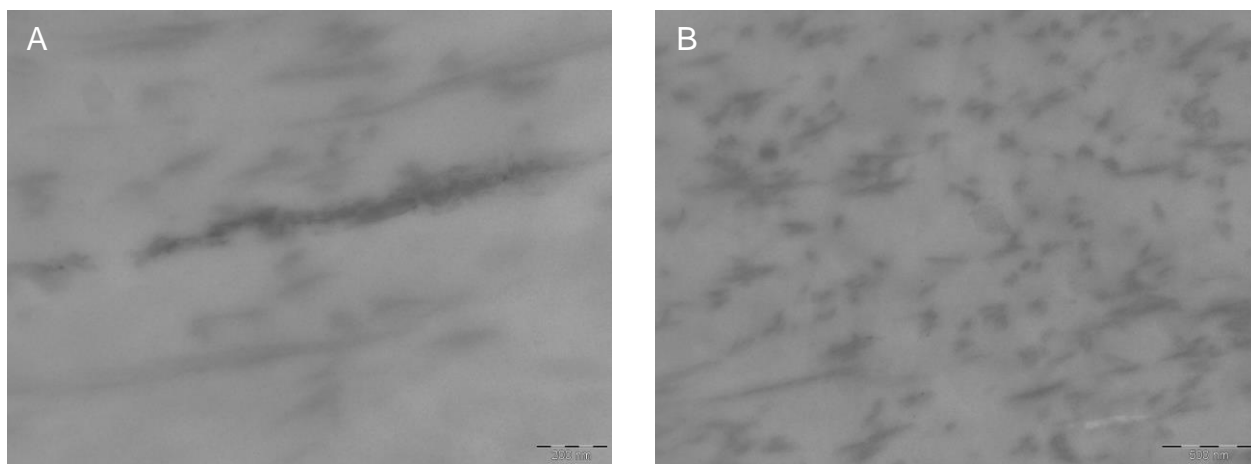


Fig. 9.